DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv. 008355331 WPI Acc No: 1990-242332/ 199032 XRAM Acc No: C90-104852 XRPX Acc No: N90-187954 Toner for developing electrostatic image - has binder of low mol. wt. polystyrene-type copolymer and high mol. wt. polystyrene copolymer contg. addn. polymerisable carboxyl gp. Patent Assignee: DAINIPPON INK & CHEM KK (DNIN) Number of Countries: 001 Number of Patents: 001 Patent Family: Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week 19881222 199032 B JP 2168264 Α 19900628 JP 88321995 Α Priority Applications (No Type Date): JP 88321995 A 19881222 Abstract (Basic): JP 2168264 A The toner comprises binder resin consisting of (A) styrene-type low mol. wt. copolymer with wt. ave. mol. wt. (Mw) 1UUU-2U0UU and wt. ave. mol. wt./number ave. mol. wt. (Mw/Mn) ratio of up to 3 contg. no addition-polymerisable monomer having carboxylic acid gp. and (B) styrene-type high mol. wt. copolymer with Mw 150000-800000 and Mw/Mn ratio of at least 1.5 contg. addition-polymerisable monomer having carboxylic acid gp. to the extent of up to 1.0 of acid value, in the wt. ratio (A): (B) of 80-20:20-80. The styrene-type copolymers are pref. styrene/(meth)acrylate copolymers. ADVANTAGE - The specified binder resin gives toner with superior to low temp. fixation property, high temp. anti-offset property, anti-thermal coagulation property and low moisture absorption rate. (7pp Dwg.No.0/0)t. Title Terms: TONER; DEVELOP; ELECTROSTATIC; IMAGE; BIND; LOW; MOLECULAR; WEIGHT; POLYSTYRENE; TYPE; COPOLYMER; HIGH; MOLECULAR; WEIGHT; POLYSTYRENE; COPOLYMER; CONTAIN; ADD; POLYMERISE; CARBOXYL; GROUP Derwent Class: A89; G08; P84; S06 International Patent Class (Additional): G03G-009/08 File Segment: CPI; EPI; EngPI Manual Codes (CPI/A-N): A04-C01; A04-F01A; A07-A02C; A12-L05C2; G06-A06; G06-G05 Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0037 0218 0231 0306 0307 0404 0405 0419 0495 0496 3034 3035 0502 0503 0530 0531 1410 1411 2329 2332 2511 2542 3251 2585 2586

001 014 034 04- 040 051 055 056 074 075 076 077 081 104 155 157 27& 28&

323 368 392 393 394 427 475 479 53& 532 533 535 575 583 589 590 592

2651 2656 2806 2808 Polymer Fragment Codes (PF):

593 597 609 658 659 725

		·

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-168264

@Int.Cl.5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成2年(1990)6月28日

9/087 G 03 G

G 03 G 9/08 7144-2H

3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全7頁)

60発明の名称

静雷荷像現像用トナー

願 昭63-321995 ②特

昭63(1988)12月22日 御出 願

栗 明 者 @発 古 和 也

> 康 司

千葉県千葉市大宮台3-7-5

仰発 明 者 秀 幸 千葉県市原市辰巳台東4-4 千葉県市原市辰巳台東4-4

丹 個発 明 者

巨 伸

千葉県千葉市小中台町567 稲毛スカイタウン1-305

明 者 宮 田 ⑫発 大日本インキ化学工業 願 の出

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

株式会社

山

H

弁理士 高橋 勝利 個代 理 人

岄

1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー

2. 特許請求の範囲

- (1) 重量平均分子量が 1×10⁵ ~ 2×10⁴、重量平 均分子盘 /数平均分子盤の比が 3 以下である、カ ルポン設語を有する付加重合性単進体を含まない スチレン系低分子量共重合体(A)と重量平均分子量 が 1.5×10⁵ ~ 8.0×10⁵、血量平均分子量/数平均分 子趾の比が 1.5 以上の範囲に有り、カルポン酸基 を有する付加重合性単位体を破価が10以下の範 囲で含有するスチレン系高分子**並共進体(B)か**ら成 り、且つ(A):(B)の返進比が80~20:20~ 80である結婚側脂を用いてなる静電荷像現像用 トナー。
- (2) スチレン系低分子量共重合体(A)の重進平均 分子量が 1×105~8×103 である調求項第1項記 載の静筑荷像現像用トナー。
- (3) スチレン系低分子量共重合体(A)を構成する **追合性モノマーがスチレンとアクリル酸エステル**

及び/又はメタクリル酸エステルから成り、又ス チレン系高分子量共産合体(B)を務成する重合性モ ノマーがスチレンとメタクリル殷とアクリル段エ ステル及び/又はメタクリル酸エステルより成る 請求項第2項記載の舒電荷像現像用トナー。

(4) 重量平均分子数が 1×10³~8×10⁵であり、 該分子量が 1×10⁵~ 8×10³の領域に極大値を有 し、重量平均分子量/数平均分子量が3以下であ り、スチレンとアクリル設エステル及び/又はメ タクリル酸エステルとより成るステレン系低分子 量共重合体(A)と重量平均分子型が 1.5×10⁵~8.0 ×105 であり、該分子量が 1.5×105~8.0×105の 飯椒に柩大値を有し、重世平均分子位/数平均分 子世が 1.5 以上であり、スチレンとメタクリル眼 とアクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エ ステルとより成り、酸価が3以下であるスチレン 系高分子量共直合体(B)よりなり、共重合体(A):共 **組合体(B)の重量比が80~20:20~80で称** 成され、共取合体(A)と共配合体(B)を平均した重量 平均分子量/数平均分子量が40以上である結准

樹脂を用いてなる静電荷像現像用トナー。

(5) 請求項第1項の共重合体(A)を請求項第1項の共重合体(B)を構成する重合性モノマーに容解後水設基及び/又はカルボキシル基を有する高分子有機系分散剤を超濁分散剤として用いた懸調重合法により低分子量共重合体(A)と高分子量共重合体(B)が均質に進和してなる静電荷像現像用トナー用結磨樹脂の製造法。

3.発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに おける静電荷像を現像するための静電荷像現像剤 用トナーに関するものである。

[従来技術]

電子写真法は、一般には光導電性物質を利用し、 植々の手段により感光体に静電荷像を形成し、と の静電荷像をトナーで別像し、次に紙等の転写材 に転写した後に一トローラー定滑方式により紙等 の転写材に定瘡される。かかる定滑方法は加熱と 加圧によるものであり、迅速且つ熱効率が良く、

は電子写真等の分野においてより記録コピーの高速化、画像の鮮明化が求められており、上記方法では不充分とされ、例えば特開昭 5 5 - 1 5 3 9 4 4 公報にみられる様にワックス等の添加により改善がなされているが、結着樹脂自体の定瘡性、オフセット性の改善に於いて未だ満足しないのが現状である。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は、射オフセット性定着性に後れ、過粉 砕性、かぶり等の少ないトナーを提供するととに ある。

[課題を解決するための手段]

本発明は、進量平均分子量が 1×10³~2×10⁴、 退置平均分子量/数平均分子量の比が 3 以下である、カルボン液基を有する付加度合性単量体を含まないステレン系低分子量共重合体(A)と重量平均分子量が 1.5×10⁵ ~ 8.0×10⁵、重量平均分子量/数平均分子量の比が 1.5以上の範囲に有り、カルボン酸基を有する付加重合性単量体を酸価が 1.0以下の範囲で含有するステレン系高分子量共重合 定層効率に優れる。一方、上記定着方法はヒートローラー表面に直接トナー現像が接触し、加熱加圧によりトナー現像が脅融され、紙等に定着される為、トナー現像の一部が定着ローラ表面に転移し、更にこの転移したトナーが次の転写材に再転移するいわゆるオフセット現象を生じ、紙等転写材を汚す結果となる。

上記定着方法では一般に結婚樹脂の容融粘性即ち分子量が低い程定務効率が良く、でしているとは、又ではあからない。 はかっている かっと はいり マーと 高分子量が 広分子量 ポリマーと 高分子量 が広く 行われて りん 不要 はいかられている。 即ち 0 - 133242 公報に みられる 様に 低分子量 ステレン・アクリル 樹脂 と 高分子量 ステレン・アクリル 樹脂 と 高分子量 ステレン・アクリル は 着着 母 脂 と に 改善せんと する は みらんと なんと がんと なんと がん の 急速 な 発しながら 近年の情報 化 社会の 急速 な 発し

体(B)から成り、且つ(A):(B)の重量比が80~20 :20~80である結婚樹脂を用いてなる舒電荷 像現像用トナー及び上記共重合体(A)を上記共重合 体(B)を構成する重合性モノマーに溶解後水酸基及 び/又はカルギャシル基を有する高分子有機系分 散剤を懸濁分散剤として用いた懸濁重合体(B)が均 低分子量共重合体(A)と高分子量共重合体(B)が均 に退和してなる時電荷像現像用トナー用結婚樹脂 の製造法を提供する。

本発明の静理荷像現像用トナーは、広範囲の温度で定着可能なものであり、又、ステレン系の分子 放共重合体(A)をステレン系 高分子 放共重合体(B)を構成する重合性モノマーに溶解後、水酸基合体(C)/ 又はカルボキシル基を有する高分子有機系分 放射を用いて聴陶重合することにより低分子なみ といち 質に 進合したトナーを 経済的に 製造し得るものである。

本発明のトナーを構成するスチレン系低分子量 共直合体は、主にトナー現像をヒートロールにて 転写材に定省せしめる獣の定着風度を下げる役目を果すものであり、かかる共産合体の分子量が低いる外界が大であるが単純に分子量を下げるとと、サーを磁性初寄と協合してランニング使用するとと、単原によるトナーの熱機集及び過粉砕化現象を生じせんのよう。ない、のかない。

メタアクリル酸オクチル、メタアクリル酸ラウリ ル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸 シクロヘキシル、メタアクリル酸ペンジル、メタ アクリル殴フリフリル、メタアクリル鍛テトラヒ ドロフルフリル、メタアクリル彼ヒドロキシエチ ル、メタアクリル酸ヒドロキシブロピル、メタア クリル畝ヒドロキシプチル等のメタアクリル殴エ ステル類、ピニルトルエン、ロ・メチルスチレン、 クロルスチレン等の芳香族ピニル単遺体、マレイ ン酸ジプチル、マレイン酸ジオクチル、フマール 銀ジプチル、フマール銀ジオクチル等の不均和二 塩基銀ジアルキルエステル項、酢酸ピニル、プロ ピオン段ピニル等のピニルエステル頬、アクリル ニトリル、メタアクリルニトリル等の合置者ピニ ル単位体等である。スチレンと他のピニル単量体 との割合は通常重量比でステレンが50多以上が 好ましく、又カルポン酸塩不含単重体としてはア クリル蝦エステル及び/又はメタクリル銀エステ ルが好ましい。

又、カルポン酸基を含有するスチレン系高分子

性の良好なトナーをもたらすことができる。

本発明のトナーを構成するステレン系低分子量体と高分子量体はその重量混合比が20~80:80~20であり、この範囲を超えると十分なる耐オフセット住及び低温定層性が得られず不適当である。

量共重合体とは、スチレンとカルポン酸基含有重 合性単量体(カルポン設番含有ピニル単位体)を 主成分とし、スチレン系低分子は共重合体で用い られるカルポン図盃不含ピニル単量体を併用する のが好ましい。上記カルポン酸基含有ピニル単位 体として例えは、アクリル酸、メタアクリル酸、 ケイヒ設、等の不適和カルポン酸、マレイン酸、 無水マレイン酸、フマール酸、イタコン酸等の不 飽和ジカルポン酸、マレイン酸モノメチル、マレ イン徴モノエチル、マレイン殴モノプチル、マレ イン収モノオクチル、フマール設モノメチル、フ マール設モノエチル、フマール酸モノブチル、フ マール酸モノオクチル等の不趋和ソカルポン酸モ ノエステル損等が挙げられる。該高分子重共重合 体を構成する特に好ましい成分としては、スチレ ン、メタクリル釵及び(メタ)アクリル段エステ ル頬を併用したものである。尚、スチレンと他の 単盤体との割合は油常盘盤比でステレンが 5 0 % 以上が好ましい。

本発明に於けるスチレン系低分子世共直合体及

び高分子量共重合体は通常の溶液重合法、塊状度合法、 懸濁重合法、乳化重合法等にて製造されるが、 分散比小なるスチレン系低分子重共重合体を得るにはモノマー及び開始剤の 1 部又は全量を満下する事が好ましく、 又、 分散比大なるスチレン系あ分子量共重合体を得るには 歴濁重合法が好ましい。

ニトリル、2.2'- アソピス (2,4 - シメチルパレロニトリル) 等のアソピス系開始剤、ペンソイルパーオギサイド、シーも - プチルパーオギンヘギサハイドロテレフタレート、ラウロイルパーオギサイド等の有機過酸化物等、いずれを使用しても良い。

本発明における設価は KOH・W/ Br であり、又、 重量平均分子量、分散比、極大値の測定は GPC 法 により行ったものであり、装置及び削定条件は下 記の通りである。

接置:日本分析工業(株)製 LC-08型 カラム:A-806+A-805+A-804+A-803+A-802

容碟: THF

吐出量: 1.0 元/分

試料: 0.1% THT 溶液 '

又、本発明のフローテスター溶触粘度は島単製作所製 CFT-500 にて 0 1 mm×1 mm、 荷重 1 0 kg、昇 退速度 6 で / 分にて 創定したものである。

[災施例]

以下に実施例、比較例を記載し本発明を更に説

又、本発明において低及び高分子遺のスチレン 系共重合体を重合するに際し、分子量調節のため の連鎖移動剤、例えばロードデシルメルカプタン 等のメルカプタン類、ヒープチルカテコール等の フェノール類等を使用しても良く、又、重合に際 しての重合開始剤は、アプピス 2,2'- イソアチロ

明する。なお、実施例、比較例における部数は重 登基準である。

(製造例-1)

コンデンサー、N2 ガス導入管、撹拌機付きフラスコにメチルイソプチルケトン40 部を仕込み、N2 ガス気低下撹拌昇温し、90 ℃に保ち、スチレン85 部、ロープチルアクリレート15 部、ベンソイルパーオキサイド25 部の混合物を6時間反応を行いして満下し、次いで90 ℃で10時間反応を行い固合を完結した。その後、放圧蒸留を行い固形のポリマーとして重量平均分子量16,000、分散比1.9、Tg 65 ℃のものを得た。

(製造例-2)

溶剤としてキシロール 1 5 0 部、モノマーとしてステレン 7 3 部、 n - プテルアクリレート 1 0 部、メテルメタクリレート 1 7 部、開始剤としてアソピスイソプチロニトリル 8 部、 茧合温度 135 でとする以外は製造例 - 1 とまったく阿礫にして重量平均分子量 45×10³、分散比 2 2、 Tg 75 でのポリマーを得た。製造例 - 1 , 2 に傘じ、表 -1

に示すモノマーの種類及び組成割合によりスチレン系低分子世共重合体を製造した。その結果をまとめて後-1に配収する。

浸 - 1

製造例	モノマー組成 (直量比)	重量平均分子业	分散比
(1)	SM/n-BA (85/15)	16,000	1.9
(2)	SM/n-BA/MMA (73/10/17)	4,500	2.2
(3)	SM/n-BA/MMA (85/10/5)	8,000	2.3
(4)	SM/BMA (80/20)	50,000	2.5
(5)	SM/n-BA (85/15)	1 3,0 0 0	3.5
(6)	SM/n-BA (85/15)	4 5, 0 0 0	3.5

(在) 我中、SM はスチレン、n - BA はn - プチル アクリレート、 MMA はメチルメタクリレート、BMA はn - プチルメタクリレートを装わす。

近合を行い、重量平均分子量 4 5 万、分散比 3 6、設価 0.8、 Tg 6 3 Cのポリマーを得た。製造例 - 7,8 に単じ、袋 - 2 に示すモノマーの種類及び組成割合によりスチレン系高分子益体を製造した。その結果をまとめて鉄 - 2 に記載した。

投 - 2

		-		
製造例	モノマー組成 (重量比)	直量平均 分子量	分散比	酸価
(7)	SM/n-BA/MAA (80/18/2)	20×10 ⁵	6.4	3.0
(8)	SM/n-BA/MMA/MAA (76/17/6.7/0.3)	4.5 × 10 ⁵	3.6	0.8
(9)	SM/n-BA/MMA/MAA (70/15/10/5)	3.0×10 ⁵	4.0	8.0
uq)	SM/BMA/MAA (64/30/6)	1.3 × 1 0 ⁵	1.9	10
(1)	SM/n-BA/MAA (70/20/10)	1.0×106	5.0	15
0.2)	SM/n-BA/MAA (80/20/0)	20×10 ⁵	40	0

(注) 袋中、SM:スチレン、n - BA :n - プチルアクリレート、 MMA:メチルメタクリレート、MAA:メタクリル酸を袋 わす。

(製造例-7)

コンデンサー、 N2 ガス導入管、提择機付フラスコにステレン80部、n-プチルアクリレート18部、メタクリル酸2部、ペンソイルパーオキサイド0.15部、イオン交換水150部、ポリアクリル酸2部、ヒドロキシエチルセルロース0.5部を仕込み、提择しなからN2 ガス気流下80でにて15時間、次いで95℃で7時間 超濁重合した後パールを取出し、水洗、乾燥し、重量平均分子量26万、分散比6.4、酸価30、Tg60℃のポリマーを得た。

(製造例-8)

モノマーとしてスチレン 7 6 部、 n - プチルア
クリレート 1 7 部、メチルメタクリレート 6 7 部、
メタクリル酸 0.3 部、開始剤としてジー t - プチ
ルパーオキンヘキサハイドロテレフタレート 0.1
部、1.1 - ピス(t - プチルパーオキシ) 3.3.5 - トリメチルシクロヘキサン 0.05 部、 重
合温度 9 0 でで 1 5 時間、 9 5 で で 7 時間で反応
を行り以外は、製造例 - 7 とまったく同様にして

(製造例-13)

製造例 - 2 で得られた固形ポリマー100部を製造例 - 8 に用いられたモノマーに溶解後製造例 - 8 と同一条件で重合してスチレン系低分子量共直合体の重量平均分子量4500、極大値の分子量45万、分散比32、を登井 直合体の重量平均分子量45万、分散比32、を大値の分子量38万、低分子量共直合体と平均した重量平均分子量21万、分散比47、酸価09、DSC法ピークTg 値73℃、環球法軟化点163℃、フローテスター法容機粘度34×105ポイズの結剤樹脂を得た。

(製造例-14)

製造例 - 3 で将られた固形ポリマー 6 5 部を製造例 - 7 で用いられるモノマーに溶解する以外は製造例 - 1 3 とまったく同僚にして進合し、スチレン系低分子量共進合体の重量平均分子量 8 3 0 0 及び分散比 2 1、スチレン系高分子量共進合体の重量平均分子量 2 5 万及び分散比 2 8、低分子量共直合体と高分子量共直合体を平均した重量平均分

特開平2-168264(6)

製造例 - 1 3 において、 配樹分散剤としてのポリアクリル酸及びヒドロキシエチルセルロースをリン酸三カルシウム 1.0 部にする以外は製造例 - 1 3 とまったく同様にして 歴 機 重合を実施し、 重合 前 始後 3 時間にて 歴 機 系 が モチ状と成り、 重合 が それ以上不可能であった。

哭脑例1~9、比較例1~8

製造例1~14で製造されたステレン系共重合体を用い、表~3に示す組成の結着樹脂により、下記の方法でトナーを作成した。

結箱樹脂100部、カーポンプラック5部、ピスコール550-P(三洋化成製低分子登ポリプロピレンワックス)4部、ポントロンS-34(オリエント化学製クロム錯塩系帯電制御剤)2部とを混合し加圧ニーダーで啓融温練後、ジェットミルで粉砕、粒子径5~154mを分級採取し、平均

校径 1 2 μm のトナーを得た。 得られたトナー 7 重量部、 鉄份キャリヤ 9 3 部を 場合現像剤を調整、 市販電子写真 役写版にて 遊像出しを行い 2 8 0 mm/ 秒のスピートのヒートローラー 定着装置にて 定着 テストを行った。 その 結果を 妥 - 4 に示す。

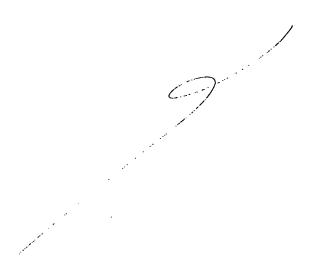


表 - 3

		着	樹 脂	
試料 	使用低分子量スチレン 共 重 合 体 製 造 例 K	配合部数	使用高分子量スチレン 共 重 合 体 製 造 例 K	配合部数
哭旋例 1	製造例 - 1	6 5	製造例 - 7	3 5
2	製造例-1	5 0	製造例 - 7	5 0
3	製造例-1	3 5	製造例 - 7	6.5
4	製造例 - 2	5 0	製造例 - 7	5 0
5	製造例 - 3	5 0	製造例 - 7	5 0
6	製造例 - 3	5 0	製造例 - 8	5 0
7	製造例 - 3	5 0	製造例 - 9	5 0
8		製造例 13	100部	·
9		製造例 14	1 0 0 部	
比較例 1	製造例 - 3	6 5	製造例 - 12	
2	製造例 - 1	3 5	製造例 - 11	
3	製造例 - 3	5 0	製造例 - 10	
4	製造例 - 1	8 5	製造例 - 7	
5	製造例 - 7	1 5	製造例 - 7	
6	製造例 - 4	5 0	製造例 - 8	
7	製造例 - 5	6 5	製造例 - 7	
8	製造例 - 6	6 5	製造例 - 7	

安 - 4

試 料	粉砕性	耐熱凝集性	定着下限强度(0	オフセット発生温度で	吸促性	連続1万回コピー時画質
実施例1	9	0	1 3 0	2 2 0	0	良 好
突施例 2	C	•	140	230	•	良 好
实施例3	0	•	140	230以上	•	良 好
奥施例 4	•	0	1 2 0	220	0	良 好
実施例5	O	0	1 2 5	2 2 5	0	良 好
突施例 6	0	0	130	230以上	0	食 好
爽施例 7	0	0	130	230以上	0	やや良好
実施例8	•	0	120	230以上	•	非常に良好
実施例 9	0	0	1 2 5	220以上	•	非常に良好
比較例 1	0	×	1 2 5	180	0	不良
比較例 2	×	•	165	230以上	×	不 良
比較例3	n	0	1 2 5	190	Δ	不 良
比較例4	ø	×	. 120	170	0	不良
比較例 5	×	•	170	230以上	۵	不 良
比較例 6	×	0	170	230	0	不 良
比较例 7	0	· ×	1 2 0	190	0	不 良
比較例8	O	×	130	200	•	不 良

(注) 耐熱凝築性:トナーを50℃×24 Hr 放置後の凝集状態を示す。

吸 湿 性:トナーを25℃×湿度80%×24Hr 放置後の吸湿程度。

[発明の効果]

本発明のトナー用結婚 樹脂を用いることにより、 低温足短性 高温オフセット性、 耐熱 鉄 集性、 敷湿 性の 使れるトナーを 得る ことが できる。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利

THIS PAGE BLANT (USPTO)